

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05325261 A**

(43) Date of publication of application: **10.12.93**

(51) Int. Cl

**G11B 7/24**

(21) Application number: **04128920**

(22) Date of filing: **21.05.92**

(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **HIROTA KUSATO  
OBAYASHI GENTARO  
SEO HISAYA**

**(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To lessen the fluctuation in the film thickness of the recording layer of an optical disk, optical card or optical tape which has functions to erase and rewrite recording information and can record information signals at a high speed and high density by laminating a thermal expansion relieving layer consisting of a metal material having the coefft. of thermal expansion lower than the coefft. of thermal expansion of the constituting material of a reflection layer on the reflection layer.

**CONSTITUTION:** The thermal expansion relieving layer consisting of the metal, such as Ti alloy, having the coefft. of thermal expansion lower than the coefft. of thermal expansion of the material constituting the reflection layer is provided between a dielectric layer and the reflection layer at the time of constituting the optical recording medium of the laminate of, for example, a transparent substrate/first dielectric layer/recording layer/second dielectric layer/thermal expansion relieving layer/reflection layer, thereby the stress generated near the boundary with the protective layer by the thermal expansion of the reflection layer is decreased and the fluctuation in the film thickness of the recording layer and the defect generation and

deterioration of the protective layer, the reflection layer, etc., are suppressed. The transfer of the recording layer material is lessened and the power margin is increased in spite of the recording conditions of a high recording power and erasing power if the recording medium is formed in such a manner.

**COPYRIGHT:** (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 3 2 5 2 6 1

(43) 公開日 平成5年(1993)12月10日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 1 1 B 7/24

5 3 8 K 7215-5 D

審査請求 未請求 請求項の数 1

(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 4 - 1 2 8 9 2 0

(22) 出願日 平成4年(1992)5月21日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 廣田 草人

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 大林 元太郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 瀬尾 尚也

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【構成】 この発明は、反射層の構成材料よりも熱膨張率が小さい金属材料からなる熱膨張緩和層を反射層に積層して設けた光記録媒体である。

【効果】 この発明によれば、多数回の記録消去の繰り返しのに伴う記録層の膜厚変動が低減できる。また、耐湿熱性、耐酸化性に優れ、長寿命である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に形成された記録層に光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であり、情報の記録及び消去が、非晶相と結晶相の間の相変化により行われ、かつ透明基板／第1誘電体層／記録層／第2誘電体層／反射層の積層体を構成部材として含み、かつ該積層体の第2誘電体層の厚さが2nm以上50nm以下である光記録媒体において、前記第2誘電体層と反射層の間に、反射層の構成材料よりも熱膨張率が小さい金属材料からなる熱膨張緩和層を設けたことを特徴とする光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光の照射により、情報の記録、消去、再生が可能である光情報記録媒体に関するものである。

【0002】特に、本発明は、記録情報の消去、書換機能を有し、情報信号を高速かつ、高密度に記録可能な光ディスク、光カード、光テープなどの書換可能相変化型光記録媒体に関するものである。

## 【0003】

【従来の技術】従来の書換可能相変化型光記録媒体の技術は、以下のごときものである。

【0004】これらの光記録媒体は、テルルを主成分とする記録層を有し、記録時は、結晶状態の記録層に集束したレーザー光パルス短時間照射し、記録層を部分的に熔融する。熔融した部分は熱拡散により急冷され固化し、アモルファス状態の記録マークが形成される。この記録マークの光線反射率は、未記録部の結晶状態より低く、光学的に記録信号として再生可能である。

【0005】また、消去時には、記録マーク部分にレーザー光を照射し、記録層の融点以下、結晶化温度以上の温度に加熱することによって、アモルファス状態の記録マークを結晶化し、もとの未記録状態にもどす。

【0006】この光記録媒体では、通常、記録層の両面に耐熱性と透光性を有する誘電体層を設け、記録時に記録層に変形、開口が発生することを防いでいる。さらに、光ビーム入射方向と反対側の誘電体層に、熱伝導率が高く、光反射性を有するAlなどの金属反射層を積層して設け、光学的な干渉効果により再生時の信号コントラストを改善すると共に、冷却効果により、非晶状態の記録マークの形成を容易にし、かつ消去特性、繰り返し特性を改善する技術が知られている。特に、記録層と反射層の間の誘電体層を20nm程度に薄く構成した「急冷構造」では、記録の書換の繰返しによる劣化が比較的少なく、また消去パワーのパワー・マージンが広い点で優れていると共に、一度のレーザ光照射で書換ができるシングル・ビームオーバーライト方式による記録も可能である(T. Ohota et al, Japanese Journal of Applied Physics, Vol 28(1989) Suppl. 28-3 pp123 - 128)。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】前述のような急冷構造の書換可能相変化型光記録媒体における課題の一つは、記録書換の多数回の繰返し、とりわけシングルビーム・オーバーライトによる書換の繰返しにより、記録層の物質が徐々にトラック方向に移動し、記録層の膜厚にむらが発生し、記録マークの形状が不均一になる、あるいは記録が困難な部分が発生するなどの不都合を生じることである。

【0008】また、第2の課題は、記録書換の多数回の繰返しにより、記録層、誘電体層、反射層などの膜の欠陥が増加することであり、また、この部分が、長期の保存により、さらに欠陥が増加する、あるいはC/Nなどの記録特性が劣化する問題である。

【0009】第1の課題については、その一因が、記録時の加熱により、記録層、保護層、反射層などが熱膨張し、その応力により熔融状態にある記録層の物質が押し出されることにあると推定できる。そのため保護層、反射層の熱膨張により発生する応力を低減する方法が望まれていた。

【0010】また、第2の課題については、その原因として、記録層と反射層の間の20nm程度の薄い誘電体層が、記録時に加熱され熱膨張するため、この誘電体層と反射層のAlなどの金属材料との熱膨張差により界面に応力が発生し、その結果、記録の繰返しにより、誘電体層および反射層が強度的に疲労すること、およびクラック、ヒロックなどの欠陥が発生することなどが推定できる。

【0011】この様な劣化を防止する手段としては、熱膨張率の小さいW-Au合金を反射層とするもの(ア)(特開平3-178050号公報)や、Moなどの金属の5nm程度の厚さの接着層を誘電体層と反射層の間に設けること(イ)(特開平3-207035号公報)が提案されているが、前者(ア)の場合には、記録を繰返した部分の保存安定性は向上するものの、多数回の記録の繰返しにより、C/Nなどの記録特性が劣化する欠点があった。

【0012】また後者(イ)では、AuやAl反射層と接着性の悪いSiO<sub>2</sub>や窒化シリコンなどの誘電体材料を用いる場合には、反射膜の接着性向上効果によって、記録の繰返しによる欠陥発生などの劣化が低減できることが報告されている。しかし、現在主流となっている急冷構成では、AlにTi、Cr、Zr、Hf、Mnなどの添加元素を加えて結晶粒径を純Alよりも小さくし、かつ結晶状態の熱安定性を改善したAl合金反射層を用いれば、ZnS-SiO<sub>2</sub>混合系誘電体と比較的良好な接着性が得られるため、Moなどの接着性向上層を挿入しても、更なる改善効果は殆ど得られなかった。また、急冷構成では、記録層と反射層間の誘電体層が、前述の例(イ)の70nmに比べて、約20nmと薄いため、記録時の誘電体層と反射層の界面の温度が高くなり熱膨

張量の差がより大きいこと、および誘電体層が薄いため機械的強度が相対的に低く、前述の記録層の膜厚変動が起き易いことも、反射層の接着性を向上しても記録の繰返し耐久性が向上しない原因であると考えられる。

【0013】本発明の目的は、記録時の加熱により誘電体層と反射層間に発生する応力を緩和し、誘電体層、反射層の欠陥発生や強度低下、記録層の物質移動などの劣化を低減すると共に、応力に対する反射層の安定性を向上することにより、多数回の記録の繰返しを行っても劣化の少ない書換型相変化光記録媒体を提供することである。

【0014】本発明の別の目的は、耐酸化性、耐湿熱性に優れ長期の保存においても欠陥の生じない長寿命の光記録媒体を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板上に形成された記録層に光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であり、情報の記録及び消去が、非晶相と結晶相の間の相変化により行われ、かつ透明基板／第1誘電体層／記録層／第2誘電体層／反射層の積層体を構成部材として含み、かつ該積層体の第2誘電体層の厚さが2nm以上50nm以下である光記録媒体において、前記第2誘電体層と反射層の間に、反射層の構成材料よりも熱膨張率が小さい金属材料からなる熱膨張緩和層を設けたことを特徴とする光記録媒体に関するものである。

【0016】本発明の光記録媒体の代表的層構成は、透明基板／第1誘電体層／記録層／第2誘電体層／熱膨張緩和層／反射層の積層体を部材として含むもの、あるいは、透明基板／第1誘電体層／記録層／第2誘電体層／熱膨張緩和層／反射層／強化層の積層体を部材として含むものである（ここで光の入射方向は基板側である）。但しこれに限定するものではなく、反射層もしくは強化層上に、本発明の効果を損なわない範囲で紫外線硬化樹脂などの樹脂層や、ZnS、SiO<sub>2</sub>などの湿度、熱安定性に優れた金属化合物の保護層、他の基板と張り合わせるための接着剤層など、他の層を設けてもよい。

【0017】本発明の熱膨張緩和層は、反射層の構成材料よりも熱膨張率が小さい金属材料からなる。

【0018】従来の構成では、誘電体層が酸化物、硫化物、窒化物やこれらの混合物であるため、熱膨張率はAlやAuなどの反射層に用いる金属に対して、数分の1から10分の1程度と小さい。そのため記録時に加熱された誘電体層と反射層の界面付近では、大きな熱膨張量差により応力が発生し誘電体層が変形する。記録の度に繰返しこの変形が発生することにより、記録層材料がトラック方向に押し出され、膜厚の不均一化が発生していると推定できる。さらに、この変形の繰返しによる誘電体層、反射層の機械的疲労から、各層の強度低下に起因する欠陥が発生していると推定できる。

【0019】本発明は、この反射層を構成する材料より熱膨張率の小さいTi合金などの金属の熱膨張緩和層を誘電体層と反射層の間に設けることにより、反射層の熱膨張により保護層との界面付近に発生する応力を低減し、記録層の膜厚変動や保護層、反射層などの欠陥発生や劣化を抑制する効果がある。

【0020】特に、記録パワー、消去パワー（ボトム・パワー）が高い記録条件での、前述の記録層材料の移動現象が低減され、記録条件のパワー・マージンが拡大できる効果大きい。

【0021】本発明では、熱膨張緩和層を金属で構成しているため、SiO<sub>2</sub>、Si窒化物などのガラス、セラミックス材料を用いる場合に比べ、靱性が高く、反射層の膨張による応力で破壊しにくいという効果がある。

【0022】ただし、本発明の主旨を損なわない範囲で、熱膨張緩和層の金属に少量の金属酸化物、窒化物などを加えることは、本発明の範囲内であることは言うまでもない。

【0023】熱膨張緩和層の材質としては、Ti、Zr、Hf、Ta、Nb、Rh、Wなどの高融点金属、及びこれらの少なくとも2種から構成される合金、もしくは、これらを主成分とし添加元素としてAl、V、Sn、Cr、Au、Ag、Cuなどの他の金属を1原子%以上、20原子%未満含有する合金およびAlTi金属間化合物が、熱膨張率が適当であることから好ましい。

【0024】特に、反射層がAlもしくはAl合金の場合には、耐腐食性が良好な組み合わせであることからTi、Zr、Hfもしくは、これらの少なくとも2種の合金、さらにこれら前述の金属の少なくとも1種を主成分として80原子%以上含有し、添加元素としてAl、V、Sn、Cr、Au、Ag、Cuなどの他の金属を1原子%以上、20原子%未満含有する合金が合金が好ましい。

【0025】とりわけTiを80原子%以上含有しAl、Sn、Hf、V、Nb、Mo、Cr、Fe、Siなどに代表される強度向上を目的とした添加元素を加えた合金であることが、耐腐食性が良好で、かつ記録繰返しによる劣化を低減する効果が著しいことから好ましい、特にTiに3～6重量%のAl、Vなどの少なくとも一種の金属を加えた合金が耐熱性が高いことから好ましい。

【0026】熱膨張緩和層の厚さとしては、材質にもよるが、おおよそ10nm～30nmが好ましく、10～20nmが特に好ましい。薄すぎる場合には、記録の繰返しによる劣化を低減する前述の効果が低く、厚すぎる場合には、比較的熱伝導率の低い熱膨張緩和層の影響で、記録層から反射層への熱拡散量が低くなり、記録、消去特性、記録の繰返し耐久性が低下する。

【0027】本発明の反射層の材質は、光反射性を有するAl、Au、Ag、Cuなどの金属、およびこれらの

合金、および金属と金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物などの金属化合物の混合物である。特に、Al、Au、Ag、Cuなどの高反射率の金属、もしくは、これらを主成分として80原子%以上含有する合金が光反射性が高く、かつ熱伝導率を高くできることから好ましい。前述の合金の例として、AlにSi、Mg、Cu、Pd、Ti、Hf、Zr、Ta、Cr、Nb、Mnなどの少なくとも1種の元素を合計で5原子%以下、0.5原子%以上加えたもの、あるいは、AuにCr、Ag、Cu、Pd、Pt、Niなどの少なくとも1種の元素を合計で20原子%以下、1原子%以上加えたものなどがある。特に、材料の価格が安いことから、Alを主成分とする合金が好ましい。

【0028】とりわけ、Al合金としては、耐腐食性が良好なことから、AlにTi、Cr、Zr、Hfから選ばれる少なくとも1種以上の金属を合計で5原子%以下0.5原子%以上添加し、Pdを0.05原子%以上0.5原子%以下た合金あるいは、Alに合計で5%以下のSiとMnを加えた合金が好ましい。

【0029】反射層の厚さとしては、おおむね30nm以上300nm以下である。再生信号強度が大きく、かつ記録感度を高くできることから50nm以上200nm以下が好ましい。

【0030】また、本発明の光記録媒体の反射層の記録、再生光入射方向の反対側の面に、反射層を構成する材料よりもヤング率の高い金属材料からなる強化層を設けてもよい。強化層を設けることは、反射層を力学的に強化する事によって、反射層や誘電体層などの熱膨張に起因する応力によって反射層にヒロックやマイクロ・クラックなどの欠陥が発生することを防止する効果があることから好ましい。強化層は金属で構成されているため、金属である反射層との接着性において、SiO<sub>2</sub>、ZnSなどの誘電体材料などに比べ優れている。

【0031】強化層の材質としては、Ti、Zr、Hf、Ta、Nb、Rh、Wなどの金属、及びこれらを主成分とする合金が、ヤング率が大きく好ましい。

【0032】特に、反射層がAlもしくはAl合金の場合には、耐腐食性が良好な組み合わせであることからTi、Zr、Hf、Ta及びこれらの少なくとも2種の合金が好ましい。さらにこれら前述の金属の少なくとも1種を50原子%以上含有する合金が好ましい。とりわけTi-Zr合金、Ti-Al合金、Ti-Al-V合金、Ti-Al-Sn合金、Ti-Hf合金であることが、好ましい。

【0033】特にTi及びZrの少なくとも1種を80原子%以上含有しAl、Sn、Zr、Hf、V、Nb、Mo、Cr、Fe、Siなどに代表される強度向上を目的とした添加元素を合計で1原子%以上20原子%以下加えた合金であることが、耐腐食性が良好で、かつ記録繰り返しによる劣化を低減する効果が著しいことから好

ましい。

【0034】強化層の厚さとしては、材質にもよるが、20nm~100nmが好ましく、特に20nm~50nmが好ましい。薄すぎる場合には、反射層を力学的に強化する効果が低く、厚すぎる場合には、反射層を含めた熱容量が大きくなり過ぎるため、記録、消去特性が低下する。

【0035】本発明の第1誘電体層の材質は、記録光波長において実質的に透明であり、かつその屈折率が、透明基板の屈折率より大きく、記録層の屈折率より小さいZnS、SiO<sub>2</sub>、酸化アルミニウム、窒化シリコン、ZrC、ZnSeなどの金属硫化物、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属セレン化物などの金属化合物、およびその混合物である。第1保護層の厚さは、必要な反射率など光学的な条件により決められるが、およそ100nm~500nmである。

【0036】特にZnSの薄膜、Si、Ge、Al、Ti、Zr、Taなどの金属の酸化物の薄膜、Si、Alなどの窒化物の薄膜、Ti、Zr、Hf、Siなどの炭化物の薄膜及びこれらの化合物の混合物の膜が、耐熱性が高いことから好ましい。また、これらに炭素、MgF<sub>2</sub>などのフッ化物を混合したもの、膜の残留応力が小さいことから好ましい。

【0037】また、ZnSとSiO<sub>2</sub>の混合膜は、記録、消去の繰り返しによっても、記録感度、C/N、消去率などの劣化が起きにくいことから好ましい。

【0038】本発明の第2誘電体層の材質は、第1誘電体層の材料としてあげたものと同様のものでよい。第2誘電体層の材質は第1誘電体層の材質と同一の材料でも良いし、異種の材料であってもよい。第2誘電体層の厚さは、通常2nm以上50nm以下である。良好な消去率の得られる消去パワー（あるいはボトム・パワー）の範囲が広いことからおよそ10~40nmが好ましく、特に好ましくは10~30nmである。

【0039】本発明の記録層としては、特に限定するものではないが、Pd-Ge-Sb-Te合金、Ni-Ge-Sb-Te合金、Ge-Sb-Te合金、Co-Ge-Sb-Te合金、In-Sb-Te合金、Ag-In-Sb-Te合金、In-Se合金などがある。

【0040】多数回の記録の書換が可能であることから、Pd-Ge-Sb-Te合金、Ge-Sb-Te合金、Co-Ge-Sb-Te合金が好ましい。

【0041】特にPd-Ge-Sb-Te合金、Ge-Sb-Te合金は、消去時間が短く、かつ多数回の記録、消去の繰り返しが可能であり、C/N、消去率などの記録特性に優れることから好ましく、とりわけPd-Ge-Sb-Te合金が、前述の特性に優れることから好ましい。

【0042】本発明の記録層の厚さとしては、特に限定するものではないが10~100nmである。特に記

録、消去感度が高く、多数回の記録消去が可能であることから10nm以上30nm以下とすることが好ましい。

【0043】特に、記録感度が高く、高速でシングルビーム・オーバーライトが可能であり、かつ消去率が大きく消去特性が良好であることから、次のごとく、光記録媒体の主要部を構成することが好ましい。

【0044】すなわち、誘電体層がZnSとSiO<sub>2</sub>の混合膜であり、SiO<sub>2</sub>の混合比が15～35モル%、記録光波長での屈折率が2.0～2.3であり、かつ第\*10

$$(PdxSbyTe1-x-y)1-z(Te0.5Ge0.5)z$$

$$0 \leq x \leq 0.05$$

$$0.35 \leq y \leq 0.65$$

$$0.2 \leq z \leq 0.5$$

但しx, y, z, 0.5は各元素の原子数比をあらわす。

【0046】また、さらに反射層上に10～100nmのTi、あるいはTi合金の強化層を設けてもよい。

【0047】本発明では、ほこり、基板の傷などの影響をさける目的で、集束した光ビームを用いて、基板側から記録を行なうため、基板として透明材料を用いる。この様な材料としては、ガラス、ポリカーボネート、ポリメチル・メタクリレート、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などがあげられる。

【0048】特に、光学的複屈折が小さく、吸湿性が小さく、成形が容易であることからポリカーボネート樹脂、アモルファス・ポリオレフィン樹脂が好ましい。また耐熱性が要求される場合には、エポキシ樹脂が好ましい。

【0049】基板の厚さは特に限定するものではないが、0.01mm～5mmが実用的である。0.01mm未満では、基板側から集束した光ビームで記録する場合でも、ごみの影響を受け易くなり、5mm以上では、対物レンズの開口数を大きくすることが困難になり、照射光ビームスポットサイズが大きくなるため、記録密度をあげることが困難になる。基板はフレキシブルなものであっても良いし、リジッドなものであっても良い。フレキシブルな基板は、テープ状、シート状、カード状で使用する。リジッドな基板は、カード状、あるいはディスク状で使用する。また、これらの基板は、記録層などを形成した後、2枚の基板を用いて、密着張合せ構造、エアーサンドイッチ構造としてもよい。

【0050】本発明の光記録媒体の記録に用いる光源としては、レーザー光、ストロボ光のごとき高強度の光源であり、特に半導体レーザー光は、光源が小型化できること、消費電力が小さいこと、変調が容易であることから好ましい。

【0051】記録は結晶状態の記録層にレーザー光パルスなどを照射してアモルファスの記録マークを形成して行う。また、反対に非晶状態の記録層に結晶状態の記録

\*1誘電体層の厚さを150nm～400nm、第2誘電体層の厚さを10nm～30nmで構成し、かつ記録層の厚さを10nm～30nm、熱膨張緩和層を厚さ10～20nm、かつTi及びZrの少なくとも1種を80原子%以上含有しAl、Sn、Zr、Hf、Vなどに代表される強度向上を目的とした添加元素を1原子%以上20原子%未満加えた合金で構成し、反射層を厚さ50nm～200nmのAl合金で構成し、かつ記録層の組成が次式で表される範囲にあることが好ましい。

【0045】

マークを形成してもよい。消去はレーザー光照射によって、アモルファスの記録マークを結晶化するか、もしくは、結晶状態の記録マークをアモルファス化して行うことができる。

【0052】記録速度を高速化でき、かつ記録層の変形が発生しにくいことから記録時はアモルファスの記録マークを形成し、消去時は結晶化を行う方法が好ましい。

【0053】また、記録マーク形成時は光強度を高く、消去時はやや弱くし、1回の光ビームの照射により書換を行う1ビーム・オーバーライトは、書換の所要時間が短くなることから好ましい。

【0054】次に、本発明の光記録媒体の製造方法について述べる。熱膨張緩和層、反射層、記録層、誘電体層などを基板上に形成する方法としては、公知の真空中での薄膜形成法、例えば真空蒸着法、イオンブレーティング法、スパッタリング法などがあげられる。特に組成、膜厚のコントロールが容易であることから、スパッタリング法が好ましい。

【0055】形成する記録層などの厚さの制御は、公知の技術である水晶振動子膜厚計などで、堆積状態をモニタリングすることで、容易に行える。

【0056】記録層などの形成は、基板を固定したまま、あるいは移動、回転した状態のどちらでもよい。膜厚の面内の均一性に優れることから、基板を自転させることが好ましく、さらに公転を組み合わせることが、より好ましい。

【0057】また、本発明の効果を著しく損なわない範囲において、反射層などを形成した後、傷、変形の防止などのため、紫外線硬化樹脂などの保護層などを必要に応じて設けてもよい。また、反射層などを形成した後、あるいはさらに前述の樹脂保護層を形成した後、2枚の基板を対向して、接着材で張り合わせてもよい。

【0058】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

(分析、測定方法) 反射層、記録層の組成は、ICP発光分析(セイコー電子工業(株)製)により確認した。

またキャリア対ノイズ比および消去率（記録後と消去後の再生キャリア信号強度の差）は、スペクトラムアナライザにより測定した。

【0059】記録層など各層の膜厚は、走査型、及び透過型電子顕微鏡で膜厚方向の断面を観察し、校正した水晶振動子膜厚計によりモニターした。

#### 【0060】実施例1

厚さ1.2mm、直径13cmのスパイラルグループとセクタのフォーマット付きポリカーボネート製基板を毎分30回転で回転させながら、高周波スパッタ法により、記録層、誘電体層、反射層及び熱膨張緩和層、強化層を形成した。

【0061】まず、真空容器内を $1 \times 10^{-6}$ Paまで排気した後、 $2 \times 10^{-1}$ PaのArガス雰囲気中で $\text{SiO}_2$ を20mol%添加したZnSをスパッタし、基板上に屈折率、約2.2の厚さ360nmの第1誘電体層を形成した。続いて、Pd、Ge、Sb、Teからなる合金ターゲットをスパッタして、組成Pd1Ge17Sb26Te56（原子%）の膜厚25nmの記録層を形成した。さらに第1誘電体層と同じ材質の第2誘電体層を20nm形成し、この上に、膜厚15nmのTi95Al5合金からなる熱膨張緩和層を設け、さらにPd0.001Hf0.01Al10.99合金の膜厚130nmの反射層、膜厚40nmのTi95Al5合金からなる強化層を形成した。さらにこのディスクを真空容器より取り出した後、この反射層上にアクリル系紫外線硬化樹脂をスピンコートし、紫外線照射により硬化させて膜厚10 $\mu$ mの樹脂層を形成し、さらに同一構成のディスクとホットメルト接着剤で張り合わせて、本発明の光記録媒体を得た。

【0062】この光記録媒体を毎秒1200rpmで回転させ、基板側から、半径方向に長円に集光した波長820nmの半導体レーザー光を照射して、記録層を結晶化し初期化した。

【0063】その後、線速度8.5m/秒の条件で、対物レンズの開口数0.5、半導体レーザーの波長830nmの光学ヘッドを使用して、パルス幅50nsec、ピークパワー20mW、ボトムパワー9mWの条件に変調した半導体レーザー光で、2-7コード（1.5Tの周波数5.3MHz）の連続した1.5Tパターンの連続部と4Tパターンの連続部の交互の繰り返しから成るデータパターンを同一トラックに100回、さらに10万回オーバーライト・モードで記録した。その後再生し、再生波形を観察したところ、初期100回記録後に比べ、殆ど劣化がなく良好な再生波形が得られた。さらに1.5T~4Tの信号の混在したランダムパターンで1回オーバーライトした後再生し、ビット・エラー率（BER）を測定したところ $2.5 \times 10^{-6}$ と良好な値であった。

【0064】さらに、隣接した別のトラックに、先と同様の記録条件で、2-7コードのランダム・パターンで

20万回のオーバーライト記録を行った後、BERを測定したところ1トラック中にエラーの発生はなかった。また、記録材料の移動による記録セクタ、の先端、終端部の再生波形つぶれは殆ど見られず、中間のデータ部の再生波形の乱れも殆どなかった。

#### 【0065】比較例1

熱膨張緩和層と強化層を設けず、かつ反射層を140nmの厚さとした他は実施例1と同様の本発明の範囲外の従来の層構成の光記録媒体を作製した。この光記録媒体の記録感度を測定したところ、実施例1とほぼ同じであった。この光記録媒体を実施例1と同様に100回、さらに10万回繰り返しオーバーライト記録を行い再生波形を観察したところ、10万回後は、100回目に比べ、記録層の膜厚変動が大きく、1.5Tの連続信号の一部の振幅が著しく低下していた。さらにランダムパターンで1回オーバーライトした後再生し、ビット・エラー率（BER）を測定したところ、 $3 \times 10^{-1}$ とエラー訂正を行っても、データの再現が全く困難なレベルまで悪化していた。

#### 【0066】実施例2

熱膨張緩和層を厚さ10nm、強化層を厚さ40nmのTiで構成した他は実施例1と同様の光記録媒体を作製した。実施例1と同様に4Tと1.5Tからなる記録パターンで10万回オーバーライトした後、再生波形を観察したところ、顕著な劣化は見られなかった。さらにランダム・パターンでオーバーライトし、BERを測定したところ $1 \times 10^{-4}$ であり、エラー訂正によりデータの再現が可能なレベルであった。

#### 【0067】比較例2

熱膨張緩和層を厚さ5nmと本発明の範囲外とし、強化層を厚さ40nmのTiで構成した他は、実施例1と同様の光記録媒体を作製した。実施例1と同様に4Tと1.5Tからなる記録パターンで10万回オーバーライトした後、再生波形を観察したところ、比較例1と同様の顕著な劣化が見られた。さらにランダム・パターンでオーバーライトしBERを測定したところ $3 \times 10^{-2}$ であり、エラー訂正によりデータの再現が困難なレベルであった。

【0068】同様に、熱膨張緩和層を厚さ50nmと本発明の範囲外とし、強化層を厚さ40nmのTiで構成した他は、実施例1と同様の光記録媒体を作製し、同様に再生波形の観察と、BER測定を行ったところ、再生波形は、前記と同様に比較例1と同様の顕著な劣化が見られた。またBERは、 $2 \times 10^{-1}$ 以上と、同様にエラー訂正を行ってもデータの再現が困難なレベルであった。

#### 【0069】実施例3

実施例1と同様のディスクに実施例1と同様の記録条件で1.5Tの連続信号を100回同一トラック上にオーバーライト・モードで記録し、その後再生信号のC/N



11

を測定したところ53dBであった。さらに同条件で20万回オーバーライトしたのち、再度C/Nを測定したところ52dBとほとんど劣化はみられず良好な値であった。また同様に1.5T信号を4T信号でオーバーライトした時の消去率は、100回目、さらに20万回後とも25dBと良好な値であり劣化もなかった。

#### 【0070】実施例4

実施例1の反射層の厚さを140nmとし、強化層を設けない層構成とした他は、実施例1と同様の光記録媒体を作製した。実施例1と同様の記録条件で、2-7コードのランダム・パターンを20万回オーバーライトした

12

後、BERを測定したところ、1トラック中にエラーの発生はなかった。また、記録材料の移動による記録セクタ、の先端、終端部の再生波形のつぶれは殆ど見られず、中間のデータ部の再生波形の乱れも殆どなかった。

#### 【0071】

【発明の効果】本発明は、光記録媒体で構成したので、以下の効果が得られた。

- (1) 多数回の記録の書換を繰り返しても、記録層の膜厚の変動などの劣化が起き難い。
- (2) 耐湿熱性、耐酸化性に優れ、長寿命である。
- (3) スパッタ法により容易に作製できる。